



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000119833 A**(43) Date of publication of application: **25.04.00**

(51) Int. Cl.

C23C 2/08
C23C 2/06
C23C 28/00(21) Application number: **10288323**(22) Date of filing: **09.10.98**(71) Applicant: **NIPPON STEEL CORP**(72) Inventor:
MAKI JUN
ISAKI TERUAKI
OMI HIROSHI
IRIKAWA HIDEAKI
SUGIYAMA SEIJI(54) **HOT DIP Sn-Zn PLATED STEEL SHEET FOR ELECTRICAL MEMBER**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hot dip plated steel sheet for an electrical member uniting Pb free solderability, whisker resistance and electromagnetic wave shielding performance without the use of Pb.

SOLUTION: A plating layer is composed of 1 to 50% Zn, Sn and inevitable impurities, the surface roughness

is 21.5 μm by RMS, and, the coating weight is 15 to 50 g/m² per side. Moreover, desirably, the contact resistance value is 22 m Ω , or the luster value in the surface is ≥ 30 , and it is possible that the boundary of the plating-steel sheet is provided with an Ni film, or the outermost surface is provided with a chemical conversion film. This plated steel sheet has suitable characteristics as a surface treated steel sheet for an electrical member which does not use Pb.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-119833

(P2000-119833A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 2 3 C	2/08	C 2 3 C	4 K 0 2 7
	2/06		4 K 0 4 4
	28/00	28/00	A

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-288323

(22) 出願日 平成10年10月9日 (1998. 10. 9)

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 真木 純

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新

日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72) 発明者 伊崎 輝明

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新

日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(74) 代理人 100074790

弁理士 椎名 強

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気部材用溶融 S n - Z n めっき鋼板

(57) 【要約】

【課題】 P b フリー半田性、耐ホイスカー性、電磁波シールド性を兼備し、P b を使用することのない、電気部材用溶融めっき鋼板を提供する。

【解決手段】 めっき層が、1 ~ 5 0 % の Z n 、 S n 及び不可避免の不純物からなり、表面粗度が R M S で 1 . 5 μ m 以下で、かつめっき付着量が片面当たり 1 5 ~ 5 0 g / m² であるような溶融 S n - Z n めっき鋼板。更に、接触抵抗値が 2 m Ω 以下であること、あるいは表面の光沢値が 3 0 以上であることが望ましく、めっき鋼板界面に N i 系皮膜を有する、あるいは最表面に化成処理皮膜を有してもよい。

【効果】 該めっき鋼板は、P b を使用しない電気部材用表面処理鋼板として好適な特性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 めっき層が1～50%のZn, Sn及び不可避的不純物よりなり、表面の粗度がRMS1.5μm以下で、かつめっき付着量が片面当たり15～50g/m²であることを特徴とする電気部材用溶融Sn-Znめっき鋼板。

【請求項2】 鋼板を2枚重ね、一对の電極径4mmの電極で挟み、11kgの加圧をかけたときの電極間の抵抗値（接触抵抗値）が2mΩ以下であることを特徴とする請求項1に記載の電気部材用溶融Sn-Znめっき鋼板。

【請求項3】 めっき層表面の光沢度が30以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の電気部材用溶融Sn-Znめっき鋼板。

【請求項4】 Sn-Zn系めっき層、鋼板界面に、Ni, Fe, Co, またはその化合物よりなる層を有することを特徴とする請求項1～3に記載の電気部材用溶融Sn-Znめっき鋼板。

【請求項5】 最表面に、Cr, Si, Pの1または2種以上を含有する化成処理皮膜を有することを特徴とする請求項1～4に記載の電気部材用溶融Sn-Znめっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れたPbフリー半田性、耐ホイスカー性を有し、かつ接合部からの電磁波シールド性にも優れ、またPbを使用しない電気部材用溶融めっき鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近の情報化の進展、電子機器の進歩は目覚しく、電子機器の需要は増大傾向にある。これらの部材として使用される鋼板に要求される重要な特性として、半田性がある。これまで半田性に優れる表面処理鋼板としては、Pb-Snめっき鋼板、電気Snめっき鋼板等が使用されてきた。また半田としてもこれまではPb-Sn系のものが多量に使用されてきた。しかし周知のように、Pbは人体に対して毒性があり、環境に負担がかかる物質としてその使用が抑制される傾向にある。

【0003】このような流れから、Pbフリー表面処理鋼板に対する要求が高まりつつある。その候補材として電気Snめっき鋼板があるが、昔から電気Snめっき鋼板にはホイスカーと呼ばれる針状のSn単結晶が生成し、回路の短絡を生じるという欠点が知られている。電子部品の小型化により、このホイスカーの問題は最近益々高まりつつある。この欠点を補うものとして、例えば特開平8-134690号公報に半田性に優れた電気亜鉛めっき鋼板が開示されている。また本出願人らも特開平2-270970号公報において、Ni-Sn-Znめっき鋼板を開示してきた。一方、最近注目を集めているのが電磁波の人体に対する影響であり、ペースメーカ

への悪影響は勿論のこと、電磁波自体が小児ガン等の原因になるという説も出されている。このような背景から電磁波シールド性に優れた表面処理鋼板に対する要求が電気、電子機器分野において高まりつつある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】一般に、電磁波シールド材としては鉄で十分な性能を有するが、実際に機械を内蔵する筐体としてみた際には、接合部からの電磁波の漏洩が問題となる。本発明はPbフリー半田性、耐ホイスカー性を兼備し、なおかつ接合部からの電磁波シールド性にも優れ、Pbも使用しない全く新しい材料を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明らは、上記の特性に及ぼす材料側の要因について、種々検討を加えた。Pbフリー半田としては、現在種々の候補材が出ている段階であるが、Snを中心とする材料が中心に検討されている。具体的には、Sn-Zn系、Sn-Ag系、Sn-Bi系等である。これらPbフリー半田に対して良好な濡れ性を有するには、Snを主たるめっき金属として用いる必要がある。しかし純Snめっきでは、耐ホイスカー性、耐赤錆性に劣ることから、SnにZnを合金化するものとする。更に接合部からの電磁波シールド性には、めっき表面の粗度、表面の接触抵抗、めっきの厚みに関与していることを見出し、本発明を完成させたものである。そして、本発明の要旨とするところは、以下に示すものである。

【0006】（1）めっき層が1～50%のZn, Sn及び不可避的不純物よりなり、表面の粗度がRMS1.5μm以下で、かつめっき付着量が片面当たり15～50g/m²であることを特徴とする電気部材用溶融Sn-Znめっき鋼板。

（2）鋼板を2枚重ね、一对の電極径4mmの電極で挟み、11kgの加圧をかけたときの電極間の抵抗値（接触抵抗値）が2mΩ以下であることを特徴とする前記

（1）に記載の電気部材用溶融Sn-Znめっき鋼板。

（3）めっき層表面の光沢度が30以上であることを特徴とする前記（1）または（2）に記載の電気部材用溶融Sn-Znめっき鋼板。

（4）Sn-Zn系めっき層、鋼板界面に、Ni, Fe, Co, またはその化合物よりなる層を有することを特徴とする前記（1）～（3）に記載の電気部材用溶融Sn-Znめっき鋼板。

（5）最表面に、Cr, Si, Pの1または2種以上を含有する化成処理皮膜を有することを特徴とする前記

（1）～（4）に記載の電気部材用溶融Sn-Znめっき鋼板にある。

【0007】次に本発明を詳細に説明する。まず、めっき層のSn-Znめっきの限定理由を述べる。Sn-Znめっき層は、Zn量を1～50%とする。これは、Z

n量が1%未満であると耐ホイスカー性及び耐赤錆性に劣るためである。一方、50%超のZn含有は、白錆発生を招きやすく、またSn-Zn合金の融点が上昇して製造上の困難を伴う。めっきの成分としては、これ以外の微量成分を含有することは本発明の趣旨を損なうものではない。微量成分としては、Fe, Ni, Co, Sb, Bi等がありうる。

【0008】また、めっきの付着量としては、片面当たり15~50g/m²とする。付着量が15g/m²未満であると、当然耐食性にも劣り、また電磁波シールド性にも劣る傾向がある。付着量が50g/m²を超えると、特性が飽和すると共に、Snを主めっき金属としているためにコスト増大を招く。めっきの表面粗度は、RMS1.5μm以下に限定する。表面粗度が大きいと、接合部からの電磁波の漏洩が大きくなり、シールド性に劣る結果となるためである。粗度の指標としては、RMSを採用した。RMSは自乗平均粗さを意味し、ある区間の粗さ曲線の自乗の積分値を区間長さで除し、平方根をとったものである。表面粗度の制御はめっき条件、めっき後の冷却条件、調質圧延等によるものとする。

【0009】Sn-Znめっきとしては、自動車部品等に一部使用されているが、これは電気めっき法によるものである。電気めっき法では、一般に表面の平滑度を小さくすることは困難で、リフロー処理等を施すと平滑になるが、その分コスト上昇を招くことになる。また電磁波シールド性のためには、ある程度のめっき付着量が必要であるが、Snの電気めっきは一般に電流密度が低く、電気めっき法ではそのような大きな付着量にするのは困難である。

【0010】また、電磁波シールド性は、表面の抵抗値にも大きく影響される。そこで本発明においては、表面の接触抵抗値を2mΩ以下に限定する。接触抵抗値は、その測定方法により絶対値がかなり変動するため、本発明においては、銅板を2枚重ね、一對の電極で挟み、電極間の抵抗値を測定した。その条件としては、Cu製、4mmφ、フラット電極を使用し、11kgfで加圧したときの値とした。表面の粗度が変わってくると、Sn-Znめっき銅板の外観、特に光沢に影響する。光沢が減じると、Sn系めっき特有の美しい外観が損なわれるため、本発明において光沢値の下限を30とした。

【0011】本発明においては、Sn-Znめっきを溶融めっき法により施すものである。この際、めっきの濡れ性を高めるために、Ni, Co, Fe,あるいはこの化合物よりなるプレめっきを施すことも可能である。このときには、Sn-Znめっき層、銅板界面に、Ni, Fe, Co, またはその化合物よりなる層を有すること

とする。その付着量については、特に限定しないが、0.2~1g/m²程度が望ましい。更に、Sn-Znめっきの表面を化成処理することも可能である。このとき、Cr, Si, Pの1または2種以上を含有する化成処理皮膜を有することとする。特に、Crを含有する化成処理を施すことで、耐食性が向上する。この時の付着量も特に限定しないが、一般にはCr換算で20mg/m²以下程度である。

【0012】使用するめっき原板の組成も特に限定するものではない。しかし高度な加工性を要求される部位には、加工性に優れたIF鋼の適用が望ましい。加工性を要求されない用途に対しては、Al-k鋼の適用が望ましい。また銅板の製造法としては通常の方法によるものとする。鋼成分は例えば転炉-真空脱ガス処理により調節されて溶製され、銅片は連続鋳造法等で製造され熱間圧延される。溶融めっき方法として大きくフラックス法とゼンジマー法があるが、どちらの製造法でも製造可能である。さらに、めっき後の後処理として、クロメート等の化成処理以外に、溶融めっき後の外観均一化処理であるゼロスパンゲル処理、めっきの改質処理である焼鈍処理、表面状態、材質の調整のための調質圧延等があり得るが、本発明においては特にこれらを限定せず、適用することも可能である。

【0013】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【実施例】（実施例1）表1に示す成分の銅を通常の転炉-真空脱ガス処理により溶製し、銅片とした後、通常の条件で熱間圧延、冷間圧延、連続焼鈍工程を行い、焼鈍銅板（板厚0.6mm）を得た。この銅板に電気めっき法でNiめっきを施した。しかる後、フラックス法でSn-Znめっきを行った。フラックスはZnCl₂水溶液をロール塗布して使用し、Znの組成は0~60%まで変更した。浴温は240~400℃とし、めっき後エアワイピングによりめっき付着量を調整した。こうして製造しためっき銅板を種々の粗度を有するロールで調質圧延して表面粗度を調節した。これらの銅板の一部には後処理皮膜を施した。後処理の種類と組成を下に示す。なお、後処理皮膜は全て両面同一処理とし、その付着量の表示方法は、表2のようにした。①クロメート皮膜：金属Cr量をg/m²で表示、②化成処理A：シリカ量をg/m²で表示。これらの電気機材用銅板としての性能を評価した。このときの評価方法は下に記述した方法によった。めっき条件と性能評価結果を表3に示す。

【0014】

【表1】

表 1 めっき原板の成分 (wt%)

符号	C	Si	Mn	P	S	Ti	Nb	Al	N
A	0.012	0.09	0.30	0.008	0.012	0.082	0.002	0.05	0.0033
B	0.0020	0.03	0.25	0.007	0.010	0.001	0.002	0.06	0.0026

【0015】

【表2】

表 2 後処理の種類

符号	処理の種類	組成 (添加量の多い順)
α	クロメート A	シリカ, クロム酸, リン酸, アクリル系樹脂
β	化成皮膜 A	シリカ, リン酸, アクリル系樹脂

【0016】

【表3】

表 3 材料明細と評価結果

番号	鋼種	めっき		後処理		RMS (μm)	接触抵抗 ($\text{m}\Omega$)	光沢値	ゼロクロス タイム	耐ハイスカー 性	電磁波シールド性	耐食性	総合評価	備考
		Zn量 (g/m^2)	付着量 (g/m^2)	種類	量 (g/m^2)									
1	A	8	30	α	0.005	0.65	0.50	215	○	○	○	○	○	本
2	B	8	30	α	0.005	0.72	0.52	201	○	○	○	○	○	
3	A	2	30	α	0.005	0.75	0.51	200	○	○	○	△	△	
4	A	5	30	α	0.005	0.78	0.52	208	○	○	○	○	○	
5	A	14	30	α	0.005	0.67	0.48	189	○	○	○	○	○	
6	A	25	30	α	0.005	0.64	0.50	210	○	○	○	○	○	
7	A	35	30	α	0.005	0.66	0.51	208	○	○	○	○	○	
8	A	45	30	α	0.005	0.66	0.53	211	○	○	○	△	△	
9	B	8	18	α	0.005	0.45	0.51	231	○	○	○	○	○	
10	B	8	25	α	0.005	0.54	0.47	228	○	○	○	○	○	明
11	B	8	45	α	0.005	0.81	0.51	188	○	○	○	○	○	
12	B	8	30	α	0.010	0.72	0.56	185	○	○	○	○	○	
13	B	8	30	α	0.018	0.72	0.65	203	○	○	○	○	○	
14	B	8	30	α	0.025	0.72	1.05	204	○	○	○	○	○	
15	A	8	30	β	0.1	0.65	0.64	210	○	○	○	○	○	
16	A	8	30	β	0.2	0.65	0.94	209	○	○	○	○	○	
17	A	8	30	β	0.33	0.65	1.33	211	○	○	○	○	○	
18	A	8	30	α	0.005	0.28	0.48	258	○	○	○	○	○	例
19	A	8	30	α	0.005	0.99	0.51	154	○	○	○	○	○	
20	A	8	30	α	0.005	1.38	0.39	76	○	○	△	△	△	
21	A	8	20	無し	無し	0.59	0.39	218	○	○	○	○	○	
22	A	8	30	無し	無し	0.59	0.43	215	○	○	○	○	○	
23	A	8	40	無し	無し	0.59	0.42	220	○	○	○	○	○	
24	A	20	20	無し	無し	0.59	0.40	214	○	○	○	○	○	
25	A	8	30	α	0.040	0.85	2.09	207	△	○	△	○	△	
26	A	8	30	β	0.50	0.65	2.11	210	△	○	△	○	△	
27	A	0	30	α	0.005	0.68	0.50	206	○	×	○	×	×	比較
28	A	55	30	α	0.005	0.71	0.50	207	○	○	○	×	×	
29	A	8	10	α	0.005	0.35	0.55	227	○	○	×	×	×	
30	A	8	30	α	0.005	1.85	0.28	25	○	○	×	×	×	
31	A	ET	10	電クロ	0.01	0.22	0.21	315	○	×	×	×	×	
32	A	ET	10	電クロ	0.02	0.22	0.25	310	○	×	×	×	×	

*総合評価判定基準 ○: 優れる △: 使用可能 ×: 使用不可

*ET: 電気めっき

*電クロ: 電解クロメート

【0017】 (1) 表面粗度

の平均値とした。

表面粗度指標である、RMS値を測定した。表示は表裏 50 (2) 接触抵抗値

1対の銅製電極間に30×60mmの銅板2枚を挟み、エア圧で電極間を加圧したときの電極間の電気抵抗を測定し、接触抵抗値とした。銅板の端子を接続する部分はめっき、後処理皮膜を研削し、n=5の平均値を求めた。

〔測定条件〕

電極径：4mm

電極先端形状：フラット

加圧力：11kg

(3) 光沢値

市販の光沢計により、光沢値を測定した。この際の入射角は60°とした。

【0018】(4) Pbフリー半田性

使用半田、フラックスは、(1)と同じとし、半田メニスカスの時間変化を記録する装置により、10×50mmの試料のゼロクロスタイムを測定した。

〔評価基準〕

○：3秒以内

×：3秒超

【0019】(5) 耐ホイスカー性

100φ、30mm深さの円筒絞り加工を行った後、試料を60℃、RH90%の条件で湿気槽試験を3ヶ月間行った。その後、ホイスカーの発生を電子顕微鏡により観察した。

〔評価基準〕

○：ホイスカー発生無し

×：ホイスカー発生

【0020】(6) 電磁波シールド性

上辺のみが開放されたアルミ性の筐体を制作し、その中に電磁波の発信体を入れ、これを100×100の試料で蓋をし、上から1kgfの重りをのせ、電磁波の受信体を筐体外部に配置し、周波数を変えたときの電磁波の減衰を測定した。評価は周波数100MHzにおける減衰率で行った。

〔評価基準〕

○：減衰率35dB以上

△：減衰率20～35dB

×：減衰率20dB未満

【0021】(7) 耐食性

70×150mmの試料に、JIS Z2371に記載の塩水噴霧試験を行い、白錆、赤錆発生状況を評価した。

〔評価基準〕

10 ○：赤錆発生無し、白錆発生3%以下

△：赤錆発生無し、白錆発生20%以下

×：赤錆発生

【0022】めっき層にZnが含有されないと、耐ホイスカー性、耐食性に劣り(比較例24)、また逆にZnが過剰であっても白錆が発生しやすく、耐食性に劣る

(比較例25)。めっきの付着量が少ない場合も耐食性及び電磁波シールド性に劣る(比較例26)。めっき表面の粗度が大きい場合には電磁波シールド性が劣る(比較例27)。従来のような電気錫めっき材(比較例28, 29)では、半田性は良好なものの、耐ホイスカー性、電磁波シールド性、耐食性に劣る。また接触抵抗値が2を超えると、半田性、電磁波シールド性を阻害する方向にあり(実施例22, 23)好ましくない。

【0023】(実施例2) 実施例1の焼鈍板を使用し、Ni-Fe, Fe, Co等のプレめっきを施し、フラックス法でSn-Znめっきを施した。また、実施例1の焼鈍前の冷延板を使用し、プレめっき無し、Niプレめっきでゼンジマー法によりSn-Znめっきを施した。このときの鋼種は表1のA鋼をSn-ZnめっきのZn量は8%に、後処理の種類は表2のαに固定した。こうして製造した試料を実施例1と同じ方法で評価した。その結果を表4にまとめる。

【0024】

【表4】

表4 材料明細と評価結果

番号	製造法	プレめ つき種	めっき 付着量 (g/m ²)	後処理 付着量 (g/m ²)	RMS (μm)	接触 抵抗 (mΩ)	光 沢 値	ゼ ロ ク ロ ス タ イ ム	耐ホイ スカー 性	電磁波 シールド 性	耐 食 性	総 合 評 価	備 考
1	フラックス	Fe	30	0.005	0.62	0.51	218	○	○	○	○	○	本 発 明 例
2	フラックス	Co	30	0.005	0.62	0.50	202	○	○	○	○	○	
3	フラックス	Ni-Co	30	0.005	0.71	0.51	200	○	○	○	○	○	
4	フラックス	Fe-Ni	20	0.005	0.55	0.49	209	○	○	○	○	○	
5	フラックス	Fe-Ni	30	0.005	0.70	0.48	196	○	○	○	○	○	
6	フラックス	Fe-Ni	40	0.005	0.63	0.51	211	○	○	○	○	○	
7	フラックス	Fe-Ni	30	無し	0.68	0.50	200	○	○	○	○	○	
8	ゼンジマー	無し	20	0.005	0.58	0.53	218	○	○	○	○	○	
9	ゼンジマー	無し	30	0.005	0.58	0.49	232	○	○	○	○	○	
10	ゼンジマー	無し	30	無し	0.62	0.47	227	○	○	○	○	○	
11	ゼンジマー	Ni	25	0.005	0.72	0.52	196	○	○	○	○	○	

*総合評価判定基準 ○: 優れる △: 使用可能 ×: 使用不可

【0025】

【発明の効果】本発明は、電気部材に要求されるPbフリー半田性、耐ホイスカー性、接合部からの電磁波シールド性、耐食性という諸特性をバランスよく満たし、か

20 つPbを使用しない新しい材料を提供するものである。本発明により、Pb、電磁波というような人体へ悪影響を及ぼしうる要因を排除することが可能となり産業上の寄与は大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 近江 洋
福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内
(72)発明者 入川 秀昭
福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72)発明者 杉山 誠司
福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内
Fターム(参考) 4K027 AA02 AA22 AB01 AB12 AB14
AB26 AB43 AB46 AC82 AE23
4K044 AA02 AB02 AB10 BA06 BA10
BA14 BA15 BA17 BB03 BB04
BC08 BC09 BC14 CA11 CA16
CA18